

What is claimed is:

1. A water-color ink for jet printing which turns visible under illumination of ultraviolet light, comprising:
water;
a hydrophilic organic solvent;
a water soluble binder; and
europium- thenoyl tri-fluoro acetone chelate fluorescent material.
2. A water-color ink according to claim 1, wherein viscosity of the ink is from 1 to 10 centipoises and specific resistance thereof is not more than 5000 ohms.
3. A water-color ink according to claim 1, wherein the ink contains 0.001 to 2 weight percent of the europium- thenoyl tri-fluoro acetone chelate fluorescent material.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—140105

⑪Int. Cl.²
C 09 D 11/00

識別記号
1 0 1

⑫日本分類
116 B 9
118 B 22

庁内整理番号
7267—27
6865—46

⑬公開 昭和53年(1978)12月6日
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭紫外線照射により視認しうるジェット印刷用
水性インク

⑮特 願 昭52—54579

⑯出 願 昭52(1977)5月12日

⑰発 明 者 豊田常彦
横浜市中区千代崎町3—72

同 岡村憲昭
横浜市旭区左近山1186—3 左
近山団地8—3—302

同 松本時郎
川崎市中原区上丸子山王町2丁
目1318番地

⑱発 明 者 石田鉄正
横浜市戸塚区公田町809—2

同 宮原貞泰
藤沢市藤沢3898—45

同 葛葉昇
藤沢市石川3108—2

⑲出 願 人 大日本塗料株式会社
大阪市此花区西九条6丁目1番
124号

同 シンロイヒ株式会社
大阪市此花区西九条6丁目1番
124号

⑳代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線照射により視認しうるジェ
ット印刷用水性インク

2. 特許請求の範囲

- (1) 主成分として、水、親水性有機溶剤、水溶性
バインダー及びユーロピウム—テノイルトリフ
ルオロアセトンキレート蛍光体からなる、紫外線
照射により視認し得るジェット印刷用水性イン
ク。
- (2) 粘度が1～10センチポアズ、比抵抗が10
00Ω以下であることを特徴とする特許請求の
範囲第(1)項記載の紫外線照射により視認し得る
ジェット印刷用水性インク。
- (3) ユーロピウム—テノイルトリフルオロアセト
ンキレート蛍光体を0.001～2重量%含有す
ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載
の紫外線照射により視認し得るジェット印刷用
水性インク。

3. 発明の詳細な説明

本発明は可視光線下では不可視であるが、紫外
線を照射した場合、発光し、視認し得るジェット
印刷用水性インクに関するものである。

ジェット印刷法としては、インクを微細なノズ
ル(通常数ミクロンから数百ミクロン)からイン
クドットとして噴射し、各インクドットは電気信
号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極
により静電偏向し、所定のドット、マトリックス
に従つて、文字や図形等を被印字体表面に形成す
る方式、ならびにインクを前記同様微細なノズル
から高圧電極で静電的にインクドットとして引
き出し、加速し、偏向電極によりインクドットを
静電偏向し、所定のドットマトリックスに従つて、
文字や図形を被印字体表面に形成する方式等が、
代表的なものとして知られている。

すなわちジェット印刷は、基本的にはインクが
微細なノズルからインクドットとして飛び出し、
帯電したインクドットが静電的にコントロール
され、文字や図形を被印字体表面に形成するとい

う手順からなっている。

ところでこのようなジェット印刷用の水性インクは、水をベースとし、水溶性バインダー、親水性有機溶剤、着色剤その他必要に応じ添加剤を加えた組成よりなり、各種物体、例えばプラスチック、金属、紙、布等の表面の印刷に使用されている。

ところで、このように用いられるジェット印刷用水性インクには、次の様な諸特性が要求される。

(1) 微細なノズルから噴射され、均一なインクドットを得るために必要な特性。

(i) インクの粘度が $1 \sim 10$ c.P. (20℃において)であること、

(ii) インクの表面張力が 20 dyne/cm 以上であること、

(iii) インクが均質で不整粒子を含まないこと、

(2) インクドットを帯電し、静電コントロールするための必要な特性。

(i) インクの比抵抗が $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であること、

3

発光する物質である。該着色剤は水性インク中の $0.01 \sim 2$ 重量%、特に $0.01 \sim 1$ 重量%含有するより添加するのが好ましい。

しかして、Eu-TTA 発光体を前記範囲以上に添加しても発光物質特有の濃度消光を起し、不透明であり、一方前記範囲以下に添加した場合、発光色の判別が出来なくなる。

なおEu-TTA 発光体は、例えば次の如く合成される。

すなわち塩化ユーロピウム 6 水塩 100 mmole を水 1000 ml に溶解した水溶液とテノイルトリフルオロアセトン 300 mmole をエーテル 500 ml に溶解した溶液とを混合し、アンモニア水にて $\text{pH} 9 \sim 10$ に調整した後、室温にて約 30 分攪拌を続ける。次いで水層を分離除去し、残部(エーテル層)を充分水洗した後、無水炭酸ソーダーにて乾燥後 1 過し、 1 液中のエーテルを留去し、Eu-TTA 発光体を合成する。

本発明において親水性有機溶剤は、インクの低温に於ける凍結防止、乾燥促進、バインダーおよ

(3) マーキング用として必要な特性。

(i) インクの乾燥性がよいこと、

(ii) インクの耐水性がよいこと、

(iii) インクの被印刷面との付着性がよいこと、等が挙げられる。

本発明の目的は前記ジェット印刷用水性インクの要求される諸特性を満足し、インクドットの発生不良を生じない、安定性の優れた、しかも可視光線下では不可視であるが、紫外線を照射した場合発光し、視認し得るジェット印刷用水性インクを提供することにある。

すなわち本発明は、水、親水性有機溶剤、水溶性バインダー及びユーロピウム-テノイルトリフルオロアセトンキレート発光体を主成分とするジェット印刷用水性インクに関するものである。

本発明において着色剤として使用するユーロピウム-テノイルトリフルオロアセトンキレート発光体(以下Eu-TTA 発光体という。)は淡黄色の物質で可視光線下では不可視であるが、紫外線照射下で赤橙色(主波長スペクトル 613 nm)に

4

びEu-TTA 発光体等の溶解促進等に有用である。

親水性有機溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エトキシトリグリコール等のグリコールエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の 1 価アルコール；その他アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ジオキサン、N,N'-ジメチルホルムアミド等が用いられる。

親水性有機溶剤の添加量は水と親水性有機溶剤の比が $30 \sim 90 : 70 \sim 10$ となるようにするのが適當である。親水性有機溶剤が前記範囲より少ないと、インクの乾燥性、Eu-TTA 発光体の溶解性等が悪くなり、一方多過ぎるとインクの比抵抗が高くなり好ましくない。

本発明において使用する水溶性バインダーとしては、アクリル樹脂、スチレン/マレイン酸樹脂、

マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、マレイン化油、マレイン化石油樹脂、マレイン化ロジンエステル、アクリル変性シエラック樹脂等の、水溶性合成樹脂あるいは水溶性天然樹脂等従来からジェット印刷用水性インクに使用されているものを挙げることが出来る。

該バインダーは、水性インク中、0.002~10重量%含有するよう添加するのが好ましい。その他ジェット印刷用水性インクの表面張力等を低下させるためのカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは両イオン性界面活性剤；グリコール系、多価アルコール系、ジメチルスルホキシド等の溶解助剤、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム等の比抵抗低下剤等の添加剤を添加することができる。

本発明の水、親水性有機溶剤、水溶性バインダー及びEu-TTA蛍光体を主成分とするジェット印刷用水性インクの各成分は、前記添加量範囲内においてインクの粘度が1~10c.p (20℃に

7

それも少なく有用である。

また発光色が赤橙色のため印刷をはつきりと読み取ることが出来、目を疲れさせない特徴をもっている。

なお本発明のジェット印刷用水性インクは、可視光線下で不可視であることを特徴としているが、被印字体の使用目的に応じて、Eu-TTA蛍光体の発光性を阻害しない。またインクドット生成に支障のない各種整色染料、蛍光染料、極微粒子顔料等を併用し、屋光下でも有色とし、紫外線照射下と違つた色を出すことも出来る。

以下本発明を実施例により説明する。なお実施例中「部」、「%」は重量基準である。

実施例1

アクリラック4.200〔シエラック工業製アクリル変性シエラック樹脂商品名〕4部、エチレングリコールモノエチルエーテル2部、イソプロピルアルコール5部、メタノール10部、Eu-TTA蛍光体0.5部、蒸留水7.5部及びpH調整用トリメチルアミンからなるpH 9.5の組成物をポア-

9

おいて)、インクの抵抗が5000Ω-cm以下好ましくは3000Ω-cm以下になるよう添加量を調節する。

ジェット印刷用水性インクはノズルの目詰りを防止するため、ポアサイズ3μ以下メンブランフィルターを使用して、戸過精製する等の手段で粗大粒子を実質的に皆無にしなければならない。

本発明のジェット印刷用水性インクの特徴は、可視光線下では不可視（印刷方法が接触式の場合、被印字体表面に凹凸が出来やすく、そのため印刷が可視光線下でも視認されることがあるが、無接触式のジェット印刷法では被印字体に圧力がかからないので被印字体表面が変形することなく、従つて視認されない。）であるが、紫外線例えば365nmのブラックライトランプ、365nmの殺菌ランプ等で照射した場合、赤橙色に発光するため、商品のロット番号、暗号等を印刷することにより、商品の流通経路の追跡を行なつたり、偽造品の防止対策として利用出来、しかも可視光線下では視認されないため、故意に消し去られるお

8

サイズ1.0μのメンブランフィルターにて戸過精製した。

得られたインクの20℃に於ける粘度、比抵抗は各々1.9c.p、1400Ω-cmであつた。

得られたインクを強制振動式インクジェットプリンターにてアルミニウム板に印字したところ噴射特性は非常に良好であつた。

またインクを密閉容器に入れ、50℃、-15℃で各々1ヶ月間放置した後においても噴射特性に異状が全く認められず、保存安定性の優れたジェット印刷用水性インクであることが確認された。

またアルミニウム板に印字されたインクは、可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが、365nmのブラックライトランプにて紫外線を照射したところ赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例2

水溶性アクリル樹脂溶液〔メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸及びγ-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体のエチレングリコールモノエチルエーテル、エタノール

アミンの溶液（不揮発分38%）16部、メタノール44部、Eu-TTA 螢光体0.5部、蒸留水50部及び塩化アンモニウム0.2部からなるpH9.6の組成物をポアサイズ1.0μのメンブランフィルターにて通過精製した。得られたインクの20℃に於ける粘度、比抵抗は各々2.4 C.P.、500Ω-cmであつた。

インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。また印字されたインクは実施例1と同様可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが紫外線照射により赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例3

KG-6/3〔荒川林産化学工業製スチレン/マレイン樹脂商品名〕3部、エチレングリコールモノメチルエーテル2.9部、エタノール30部、Eu-TTA 螢光体0.1部、蒸留水71部及びpH調整用N,N-ジメチルアミノエタノールからなるpH10.0の組成物をポアサイズ1.0μのメンブランフィルターにて通過精製した。

得られたインクの20℃に於ける粘度、比抵抗

11

り赤橙色に発光した文字が認められた。

特開昭53-140105(4)

は各々2.5 C.P.、1500Ω-cmであつた。

インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。また印字されたインクは実施例1と同様可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが、紫外線照射により赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例4

LPMX-35G〔旭電化工業製マレイン化石油樹脂商品名〕3部、エチレングリコールモノメチルエーテル7部、メチルエチルケトン5部、エタノール8部、Eu-TTA 螢光体0.2、蒸留水78部、塩化リチウム0.2部、フロラード-FC-430〔住友スリーエム製界面活性剤商品名〕0.1部及びpH調整用38%アンモニア水からなるpH10.2の組成物をポアサイズ1.0μのメンブランフィルターにて通過精製した。得られたインクの20℃に於ける粘度、比抵抗は各々3.2 C.P.、3500Ω-cmであつた。

インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。また印字されたインクは実施例1と同様可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが紫外線照射によ

12

手 続 補 正 書

昭和 年 月 日 52.11.19

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示 昭和52年 特許願 第 54579 号

2. 発明の名称 紫外線照射により視認しうるジェット印刷用水性インク

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 (332) 大日本塗料株式会社

外1名

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目2番1号（電話 代表 211-5741番）

氏 名 (5995) 弁護士 中 村

5. 補正の事項

6. 通知の日付 昭和52年10月11日

7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容



13

-26-

1

- (1) 明細書第2頁9行目、ドット、マトリックス・
を「ドットマトリックス」に訂正する。
- (2) 同書第6頁/4行目、比・を「重量比」に訂
正する。
- (3) 同書第8頁/行目、抵抗・を「比抵抗」に訂
正する。
- (4) 同書第9頁8行目、しない。・を「しない、」
に訂正する。